

09/155635

PCT/JP98/00442

03.02.98

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1997年 2月 4日

REC'D	08 APR 1998
WIPO	PCT

出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第021443号

出 願 人  
Applicant(s):

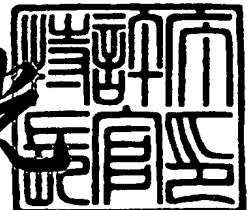
三菱化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 3月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3019530

【書類名】 特許願

【整理番号】 970027

【提出日】 平成 9年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 佐藤 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 山口 祥司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 西岡 圭子

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 三浦 昭

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

特平 9-021443

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9306391

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎した後、酸性又はアルカリ性溶液で処理した炭素質物を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 酸性溶液が、フッ酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、硝酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、蔞酸から選ばれる少なくとも1つの酸性溶液であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 アルカリ性溶液が、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、テトラアルキルアンモニウム、尿素、ピリジン、キノリン、キノキサリン、ピペリジンから選ばれる少なくとも1つの化合物を含有する溶液であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 黒鉛性炭素質物が、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛繊維から選ばれた少なくとも1つ以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 炭素化可能な有機物が、コールタールピッチ、石炭系重質油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 焼成温度が、450～2000℃であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 酸性又はアルカリ性溶液による処理温度が20～150℃であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】 酸性又はアルカリ性溶液で処理した後、洗滌及び60～35

0℃で乾燥を行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。更に詳しくは、高容量で、且つ充放電電位特性、初期充放電効率に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池の高容量化が望まれている。そのためニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が注目されている。

その負極材料としては、最初にリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちにデンドライト状のリチウムが析出してセパレータを貫通して、正極にまで達し、短絡して発火事故を起こす可能性があることが判明した。そのため、現在では、充放電過程における非水溶媒の出入りを層間で行ない、リチウム金属の析出を防止できる炭素材料を負極材料として使用することが注目されている。

【0003】

この炭素材料としては、特開昭57-208079には、結晶化度が高い黒鉛を使用することが提案されている。また、特開平5-299074には炭素材料に無機酸、または加温した水酸化ナトリウムで化学的前処理を施した後、800℃以上の温度で真空加熱処理を施す事で充放電サイクル効率を向上させることが可能である事が開示されている。また、特開平6-20690には薬液酸化、電解酸化、または気相酸化により表面を酸化しつつ非晶質化した炭素質材料を作り、負極容量の増加を計る方法が開示されている。また、特開平6-44959には炭素質材料に酸を添加し、加熱して黒鉛の理論容量に近い容量(370mAh/g)を得る方法が開示されている。しかしながら、黒鉛はリチウムイオンの黒

鉛結晶中へのインターカレーションを充放電の原理として使用するため、常温、常圧下では最大リチウム導入化合物の $\text{LiC}_6$  から算出される $372 \text{ mA h/g}$ 以上の容量が得られないという問題がある。従って、何れの方法によっても黒鉛の理論容量である $372 \text{ mA h/g}$ を超える容量は得られていない。しかも、電解液との黒鉛材料の濡れ性の低さは、充放電初期のリチウム脱ドーブ容量が、本来黒鉛材料が発現できるはずの $350 \text{ mA h/g}$ 以上の容量よりも低くなるという問題を持っていた。

## 【0004】

また、特開平7-022037などには、黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆、焼成した炭素質物が開示されている。この材料は、充放電時の電位が、黒鉛のそれと同様リチウム金属の酸化還元電位に近く、しかも黒鉛性炭素質物より高容量を得られるという利点があるが、やはり黒鉛の理論容量である $372 \text{ mA h/g}$ を超える容量は得られていない。

## 【0005】

これに対して黒鉛の理論容量より大きな低温焼成アモルファス炭素の容量は、 $500 \text{ mA h/g}$ 程度と大きいが、この場合、リチウムイオン脱ドーブ時の時の電位が黒鉛のそれに比べて著しく高く、しかも充電時と放電時の電位特性に大きなヒステリシスを有しているため、正極との電位差がとりにくく、結果として大容量、大電力の電池が得られないという問題があった。また、初回充放電時に大きな容量損失を招くことも問題であった。更に、急速充電時に著しい容量の低下を引き起こすことも判明した。

## 【0006】

また、今後これまで正極活物質として広く用いられてきた $\text{LiCoO}_2$ に代わり、 $\text{LiNiO}_2$ が容量、価格更に原料物質の埋蔵量の面でリチウム二次電池用正極材として新たに期待されてきているが、この物質は $\text{LiCoO}_2$ よりも $\text{Li}/\text{Li}^+$ に対する電位が低く、負極との電位差が取りにくくなる。そこで $\text{LiNiO}_2$ の利点を生かすためには、 $\text{Li}/\text{Li}^+$ に対しより0Vに近い電位で高容量を発現できる負極材料が必要になってくる。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとしている課題】

本発明の目的は、黒鉛の理論容量を超えるような容量発現が可能で、且つアモルファス炭素を用いた場合に比較して、リチウムドープ、脱ドープ時の電位の変化が、黒鉛のように $\text{Li}/\text{Li}^+$ の電位に近く、充放電による電位ヒステリシスを持たず、正極電位との差を取りやすく、初回の充放電サイクルから高い効率を発現できる負極材料を用いたリチウムイオン二次電池を提供することである。

【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題解決のため鋭意検討した結果、黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎した後、酸性又はアルカリ性溶液で処理することにより、黒鉛の理論容量を超えるような容量発現が可能で、且つアモルファス炭素を用いた場合に比較して、リチウムドープ、脱ドープ時の電位の変化が、黒鉛のように $\text{Li}/\text{Li}^+$ の電位に近く、充放電による電位ヒステリシスを持たず、正極電位との差を取りやすく、初回の充放電サイクルから高い効率を発現できる様な負極材料を作成できることを発見し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎した後、酸性又はアルカリ性溶液で処理した炭素質物を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下、発明の詳細を述べる。

## 「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」

本発明で「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」とは、黒鉛性炭素質物を炭素化可能な有機物で被覆し、その被覆体を焼成することで炭素化し、粉碎したものであり、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な性質を有する。

【0011】

具体的には、X線回折から求められる炭素の結晶の層間距離である $d_{002}$ の値

が、3.35 Å以上3.39 Å以下の値を持ち、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、

$R = I_B / I_A$  (ただし、 $I_A$ はラマンスペクトルに於いて1580~1620  $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を、 $I_B$ は1350~1370  $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度とする)

で示されるR値が被覆前の黒鉛性炭素質物のR値以上、より好ましくは0.15~1.0である炭素質物の粒子を対象とする。

「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」は上記数値的範囲にある限り、特に限定されるものではないが、上記材料を簡便に得るためには、例えば次のような材料を用いることができる。

#### 【0012】

「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」作成のための黒鉛性炭素質物

本発明に使用する黒鉛性炭素質物の形状としては、球状、板状、繊維状等各種形状のものが使用可能であるが、好ましいものとして、平均粒径が「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の粉碎粒径よりも小さいものが好ましい。特に好ましくは、黒鉛材料の平均粒径または平均長径が、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の平均粒径の20~99%の範囲である。

黒鉛性炭素質物の好適な具体例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックの黒鉛化品、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛粉末及びその精製品、気相成長炭素繊維等の炭素繊維が挙げられる。

#### 【0013】

「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」作成のための有機物

本発明に用いる有機物としては、液相で炭素化が進行する有機物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチや乾留液化油などの石炭系重質油や、常圧残油、減圧残油等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油等の石油系重質油が挙げられる。

#### 【0014】

さらにアセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物、チオフェンなどの硫黄含有



環状化合物、30MPa以上の加圧が必要となるがアダマンタンなどの脂環、ビフェニルやテルフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールなどの高分子があげられる。

## 【0015】

固相で炭素化が進行する有機物としては、セルロースや糖類などの天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。

以上の有機物及び黒鉛性炭素質物を混合し、400～2000℃、より好ましくは700～1500℃で焼成し、粉碎を行うことにより、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」が得られる。「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」は粉碎により好ましくは、1～100 $\mu$ m、更に好ましくは5～50 $\mu$ mの平均粒径をもつ粒子として使用する。

## 【0016】

焼成、粉碎等の工程を経て最終調整された「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」中で、黒鉛性炭素質物は99～50重量%で、有機物の焼成物組成が1～50重量%であることが好ましく、更に好ましくは黒鉛性炭素質物が90～99重量%で、有機物の焼成物組成が1～10重量%である。

該粒子の性質としては、X線回折による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.36Å以上、3.39Å以下のピークを有し、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析に於いて、 $R=I_B/I_A$ （ラマンスペクトルにおいて、1580～1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にピークPAを有し、1350～1370 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にピークPBを有し、PAの強度を $I_A$ 、PBの強度を $I_B$ とする）の値が0.15以上、1.0以下、BET法を用いて測定した比表面積が13 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは、4 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である様な粒子が好ましい。

## 【0017】

有機物の焼成物組成が上記範囲以上では、低電位化、急速充放電特性の改善が少なく、また、この後の工程である酸またはアルカリによる処理の効果があまり

見られない。尚、上記範囲は原料仕込み比ではなく、最終的な調整段階での含有量である。そのため、仕込み時には、最終段階での組成比を考慮して原料の配合量を決定する必要がある。

【0018】

「酸性溶液」

本発明で使用する「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を処理するための「酸性溶液」は、特許発明の主旨を超えない限り何れのものでも構わないが、フッ酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸をはじめとする含ハロゲン酸、硫酸、硝酸、或いは酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、蔞酸等の有機酸、又はこれらの酸の混酸あるいはこれらの酸の溶液などが好ましい。また、これらの溶液を水の沸点以下の温度で加温した溶液等も好ましい。最も好ましいのは塩酸である。これらの酸の好ましい濃度範囲は5規定以上である。

【0019】

「アルカリ性溶液」

本発明で使用する「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を処理するための「アルカリ性溶液」も、特許発明の主旨を超えない限り何れのものでも構わないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、テトラアルキルアンモニウム、尿素等の溶液、あるいはピリジン、キノリン、キノキサリン、ピペリジン等の有機アミンの溶液等が挙げられる。また、これらの溶液を水の沸点以下の温度で加温した溶液等がより好ましい。最も好ましいのはアルカリ金属水酸化物の水溶液である。これらのアルカリ性溶液の好ましい濃度範囲は例えば、アルカリ金属水酸化物の場合に5規定以上である。

【0020】

次に本発明の負極の製造方法について説明する。

本発明の負極の製造方法は上記「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」、及び処理溶液としての「酸性溶液」または「アルカリ性溶液」を使用する限り、限定無く、従来公知の方法が採用可能である。例えば、有機材料と黒鉛材料を加熱手段がある混合機で最終組成が上記範囲内となる仕込み比で混合し、脱気・脱揮処理を行い、400～2000℃、0.1～12時間、好ましくは500～1500℃

で、0.5～5時間焼成を行い。この焼成物を好ましくは1～100mm、更に好ましくは平均粒径5～50mmの範囲に粉碎して、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を得る。これを「酸性溶液」又は「アルカリ性溶液」に分散させて、好ましくは0.5時間以上1週間以下の間、20～150℃の温度で攪拌、振とう、又は超音波を重畳して処理した後に、超純水や蒸留水などで粉体に付着した「酸性溶液」又は「アルカリ性溶液」を流去する。その後、好ましくは、80以上350℃以下の温度で粉体を乾燥させるが、この際、材料炭素の構造そのものに変化を及ぼすような高温までには加熱する必要はない。

【0021】

即ち、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料は、改質前の状態で既に表面に非晶質炭素相を具備しているもので、「酸性溶液」又は「アルカリ性溶液」で処理して改質した後は、単に水洗、及び80～150℃程度迄の温度で乾燥するのみで、高温で加熱処理する必要がない。

次に、本発明の負極材料を用いて電池を製造する方法について説明をする。

【0022】

上記「酸性溶液」又は「アルカリ性溶液」処理後の「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」粉体に結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

上記の目的で利用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフ

ッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

#### 【0023】

上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である。

#### 【0024】

本発明に用いる「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。炭素質物と上記結着剤との混合割合は、炭素質物に対し、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは、0.5～10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と炭素質粉体の結着性に劣る。

#### 【0025】

こうして作製した負極板と以下に説明する電解液、正極板を、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて二次電池を構成する。作成可能な電池は筒型、角型、コイン型等特に限定されるものではないが、基本的にはセル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電解液とセパレータを、更に負極と対向するように正極を乗せ、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池とする。

## 【0026】

電解液用に使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1, 3-ジオキソラン等の有機溶媒の単独、または二種類以上を混合したものをを用いることができる。

## 【0027】

これらの溶媒に0.5~2.0M程度の $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等の電解質を溶解して電解液とする。

また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を、用いることもできる。

## 【0028】

正極体の材料は、特に限定されないが、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_5\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$  等である。また、 $\text{LiMY}_2$  (Mは、Co、Ni等の遷移金属YはO、S等のカルコゲン化合物)、 $\text{LiM}_2\text{Y}_4$  (MはMn、YはO)、 $\text{WO}_3$  等の酸化物、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$  等の硫化物、 $\text{NiPS}_3$ 、 $\text{FePS}_3$  等のリン、硫黄化合物、 $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$  等のセレン化合物等を用いることもできる。これらを負極材と同様、結着剤と混合して集電体の上に塗布して正極板とする。

電解液を保持するセパレーターは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電解

液を含浸させる。

【0029】

【実施例】

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

電極材料の評価方法

評価内容の内、負極充放電容量、初期サイクル特性、及び電位-容量曲線測定等の電気化学的測定は以下の様に行った。

結着剤を用いペレット状に成形した上記の負極材料を、セパレーター、電解液と共に、対極をリチウム金属とした半電池とし、2016コインセル中に組み立て、充放電試験機で評価した。

【0030】

(実施例1)

内容積20リットルのステンレスタンクに、粒径 $22 \sim 23 \mu\text{m}$ ；X線回折による(002)面の面間隔が $3.36$ ；波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R = I_B / I_A$ （ラマンスペクトルにおいて、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークPAを有し、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークPBを有し、PAの強度を $I_A$ 、PBの強度を $I_B$ とする）の値が $0.11$ ；BET法を用いて測定した比表面積が $4.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ なる人造黒鉛粉末 $3.0 \text{ kg}$ をナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエントール（EHE；三菱化学（株）社製） $1.0 \text{ kg}$ に対し混合した。得られたスラリー状の混合物を回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて $700^\circ\text{C}$ に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮した。次に、 $1300^\circ\text{C}$ まで温度を上昇させ2時間保持した。これを粉砕し、振動式篩いにより粒径を $20 \sim 25 \mu\text{m}$ に整えた。これを5規定の塩酸 $12.5 \text{ L}$ 中に投入し、3日間攪拌を行った。この後処理酸液を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水のpHが中性に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物は、 $120^\circ\text{C}$ で加熱乾燥をほどこしサンプル粉体とした。

【0031】

この電極材料サンプル5 gに、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーを銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。さらに圧着させたのち、直径20 mmの円盤状に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。

## 【0032】

得られた電極に対し、電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.0 mol/Lの割合で溶解させたものを用いた。

## 【0033】

基準充放電試験は、電流密度0.16 mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が0 Vになるまでドープを行い、電流密度0.33 mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が1.5 Vになるまで脱ドープを行った。

容量値は、コイン型セル3個について各々充放電試験を行い、その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率等を平均して評価した。

その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す

## 【0034】

## (比較例1)

実施例1で用いた人造黒鉛粉末を酸処理等をせず、そのまま電極材料として用いた他は、実施例1と同様の操作を行った。

その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す

## 【0035】

## (比較例2)

実施例1で用いた人造黒鉛粉末を5規定の塩酸12.5 L中に投入し、3日間

攪拌を行い、処理酸液を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水のpHが中性に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物は、120℃で加熱乾燥をほどこしサンプル粉体とした。これ以外の極板作成法、セパレーター、電解液、充放電試験方法は実施例1と同様の操作を行った。

その初回サイクル及び第4回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量、及び初回充放電効率を表1に示す

【0036】

(比較例3)

実施例1で用いたエチレンヘビーエンドタール(EHE;三菱化学(株)社製)1.0kgを回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて700℃に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮した。次に、1300℃まで温度を上昇させ2時間保持した。これを粉砕し、振動式篩いにより粒径を20~25μmに整えた。これを5規定の塩酸12.5L中に投入し、3日間攪拌を行った。その後処理酸液を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水のpHが中性に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物は、120℃で加熱乾燥をほどこしサンプル粉体とした。これ以外の極板作成法、セパレーター、電解液、充放電試験方法は実施例1と同様の操作を行った。

その初回サイクル及び第4回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量、及び初回充放電効率を表1に示す。

【0037】

(比較例4)

実施例1で用いたエチレンヘビーエンドタール(EHE;三菱化学(株)社製)1.0kgを回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて1300℃に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮した。これを粉砕し、振動式篩いにより粒径を20~25μmに整えた。これ以外の極板作成法、セパレーター、電解液、充放電試験方法は実施例1と同様の操作を行った。

その初回サイクル及び第4回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量、及び初回充放電効率を表1に示す。



【0038】

(比較例5)

実施例1で用いたエチレンヘビーエンドタール(EHE;三菱化学(株)社製) 1.0kgを回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて700℃に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮する以外は、比較例4と同様の操作を行った。

その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す。

【0039】

【表1】

表1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
初回ドープ /(mAh/g)	403	349	362	260	240	950
初回脱ドープ /(mAh/g)	382	314	340	218	212	485
不可逆容量 /(mAh/g)	21	35	22	42	28	465
初回効率/%	95	90	94	84	88	51
第4回ドープ /(mAh/g)	386	330	354	222	215	438
第4回脱ドープ /(mAh/g)	385	328	354	220	213	430

【0040】

【発明の効果】

本発明に係わる負極材料は、以下の優れた点を有することが明らかになった。

(1) 「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を用いているにも関わらず、黒鉛の理論容量(372mAh/g)以上の負極容量を発現できる。

(2) 従来の黒鉛材料と同様の、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対し+0.5V以下で平坦な電位特性を示す。

(3) 初回の充放電効率を、改質前の「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」より高くすることができる。

(4) 初回サイクルと第4サイクルの脱ドーブ容量の差がほとんど無く、初回サイクルから既に第4サイクル並の脱ドーブ容量を発現させることができる。

即ち、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、黒鉛の理論容量 (372 mAh/g) 以上の容量を発現しながら、その電位は、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対し 0.5 V 以下のリチウム脱ドーブ電位を与え、初回サイクル効率、初回からの脱ドーブ特性に優れるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量で、充放電電位特性、初期充放電効率に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎した後、酸性又はアルカリ性溶液で処理した炭素質物を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100103997

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株式会社内

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社

